

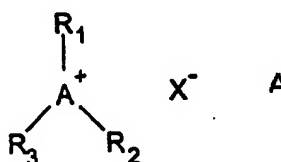


PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : H05K 3/38</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/40765</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. August 1999 (12.08.99)</p>		
<table style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/00244</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 25. Januar 1999 (25.01.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 06 190.0 3. Februar 1998 (03.02.98) DE 198 30 037.9 26. Juni 1998 (26.06.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Eras- musstrasse 20, D-10553 Berlin (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRIESER, Udo [DE/DE]; Kanalstrasse 1A, D-13599 Berlin (DE). MEYER, Hein- rich [DE/DE]; Bismarckstrasse 8B, D-14109 Berlin (DE). HAUF, Uwe [DE/US]; 607 Wiltshire Drive, State College, PA 16803 (US).</p> <p>(74) Anwalt: EFFERT, BRESSEL UND KOLLEGEN; Radickestrasse 48, D-12489 Berlin (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/00244</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 25. Januar 1999 (25.01.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 06 190.0 3. Februar 1998 (03.02.98) DE 198 30 037.9 26. Juni 1998 (26.06.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Eras- musstrasse 20, D-10553 Berlin (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRIESER, Udo [DE/DE]; Kanalstrasse 1A, D-13599 Berlin (DE). MEYER, Hein- rich [DE/DE]; Bismarckstrasse 8B, D-14109 Berlin (DE). HAUF, Uwe [DE/US]; 607 Wiltshire Drive, State College, PA 16803 (US).</p> <p>(74) Anwalt: EFFERT, BRESSEL UND KOLLEGEN; Radickestrasse 48, D-12489 Berlin (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE99/00244</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 25. Januar 1999 (25.01.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 06 190.0 3. Februar 1998 (03.02.98) DE 198 30 037.9 26. Juni 1998 (26.06.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Eras- musstrasse 20, D-10553 Berlin (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRIESER, Udo [DE/DE]; Kanalstrasse 1A, D-13599 Berlin (DE). MEYER, Hein- rich [DE/DE]; Bismarckstrasse 8B, D-14109 Berlin (DE). HAUF, Uwe [DE/US]; 607 Wiltshire Drive, State College, PA 16803 (US).</p> <p>(74) Anwalt: EFFERT, BRESSEL UND KOLLEGEN; Radickestrasse 48, D-12489 Berlin (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			

(54) Title: PROCESS FOR THE PRELIMINARY TREATMENT OF COPPER SURFACES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM VORBEHANDELN VON KUPFEROBERFLÄCHEN



(57) Abstract

The invention concerns a process for the preliminary treatment of copper surfaces which are subsequently to be firmly bonded to organic substrates. The process is used, in particular, for firmly bonding laminated multilayered printed circuit boards and for firmly bonding resists to the copper surfaces of printed circuit boards. For that purpose, the copper surfaces are first brought into contact with a first solution containing hydrogen peroxide, at least one acid and at least one nitrogen-containing, five-membered heterocyclic compound which does not contain any sulphur, selenium or tellurium atom in the heterocycle. The copper surfaces are then brought into contact with a second solution containing at least one adhesive compound from the group consisting of sulfinic acids, seleninic acids, tellurinic acids, heterocyclic compounds containing at least one sulphur, selenium and/or tellurium atom in the heterocycle, as well as sulfonium, selenonium and telluronium salts having the general formula A, in which A stands for S, Se or Te, R₁, R₂ and R₃ stand for alkyl, substituted alkyl, alkenyl, phenyl, substituted phenyl, benzyl, cycloalkyl, substituted cycloalkyl, R₁, R₂ and R₃ being the same or different; and X⁻ stands for an anion of an inorganic or organic acid or hydroxide.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Vorbehandeln von Kupferoberflächen zum nachfolgenden Bilden eines haftfesten Verbundes mit organischen Substraten. Das Verfahren wird insbesondere zum haftfesten Laminieren von Mehrlagenleiterplatten und zum haftfesten Aufbringen von Resisten auf die Kupferflächen von Leiterplatten eingesetzt. Hierzu werden die Kupferoberflächen zunächst mit einer ersten Lösung in Kontakt gebracht, die Wasserstoffperoxid, mindestens eine Säure und mindestens eine Stickstoff enthaltende, fünfgliedrige heterocyclische Verbindung enthält, die kein Schwefel-, Selen- oder Telluratom im Heterocyclus aufweist. Danach werden die Kupferoberflächen mit einer zweiten Lösung in Kontakt gebracht, die mindestens eine haftvermittelnde Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Sulfinsäuren, Seleninsäuren, Tellurinsäuren, heterocyclischen Verbindungen, die mindestens ein Schwefel-, Selen- und/oder Telluratom im Heterocyclus enthalten, sowie Sulfonium-, Selenonium- und Telluroniumsalzen mit der allgemeinen Formel A enthält, wobei A = S, Se oder Te, R₁, R₂ und R₃ = Alkyl, substituiertes Alkyl, Alkenyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, wobei R₁, R₂ und R₃ gleich oder unterschiedlich sind, und X⁻ = Anion einer anorganischen oder organischen Säure oder Hydroxid.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zum Vorbehandeln von Kupferoberflächen

Beschreibung:

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Vorbehandeln von Kupferoberflächen zum nachfolgenden Bilden eines haftfesten Verbundes zwischen den vorbehandelten Kupferoberflächen und Kunststoffsubstraten. Die Lösung dient vorzugsweise zum Vorbehandeln von Kupferschichten aufweisenden Leiterplatteninnenlagen zum Zweck der nachfolgenden Bildung eines haftfesten Verbundes
10 zwischen den Leiterplatteninnenlagen und Leiterplatten-Kunsthazinnenlagen sowie zum Vorbehandeln von Kupferschichten aufweisenden Leiterplatten zum haftfesten Verbinden der Kupferschichten mit aus Kunststoffen bestehenden Resisten.

15 Bei der Herstellung von Leiterplatten werden verschiedene Teilprozesse durchgeführt, bei denen Kupferoberflächen haftfest an ein organisches Substrat gebunden werden müssen. In einigen Fällen muß die geforderte Haftfestigkeit der gebildeten Verbindungen auch über einen sehr langen Zeitraum gewährleistet sein. In anderen Fällen muß eine haftfeste Verbindung nur zeitweilig bestehen,
20 beispielsweise wenn das organische Substrat nur während des Herstellprozesses der Leiterplatte auf den Kupferoberflächen verbleibt. Beispielsweise muß die haftfeste Verbindung von Trockenfilmresisten, die zur Strukturierung der Leiterzüge auf Leiterplatten dienen, mit den Kupferoberflächen nur während des Leiterplattenherstellverfahrens gewährleistet sein. Nach der Bildung der Leiterzugstrukturen können die Resiste wieder entfernt werden.
25

Die einfachste Möglichkeit zur Erhöhung der Haftfestigkeit besteht darin, die Kupferoberflächen vor dem Bilden der Verbindung anzuätzen und dabei aufzurauben. Hierzu werden Mikroätzlösungen, beispielsweise schwefelsaure Lösungen von Wasserstoffperoxid oder Natriumperoxodisulfat, verwendet.
30

Ein weiteres Verfahren ist in US-A-3,645,772 beschrieben. Danach wird eine Vorbehandlungslösung für die Kupferoberflächen verwendet, die beispielsweise 5-Aminotetrazol enthält.

- 5 Eine Langzeitstabilität ist insbesondere beim Laminierprozeß für Mehrlagenleiterplatten erforderlich. Für diese Zwecke sind andere Vorbehandlungsverfahren für die Kupferoberflächen erforderlich.

10 Bei der Herstellung von Mehrlagenleiterplatten werden mehrere Leiterplatteninnenlagen zusammen mit isolierenden Kunstharzlagen (sogenannte prepregs: mit Glasfasernetzen verstärkte Epoxidharzfolien) laminiert. Der innere Zusammenhalt eines Laminats muß während der gesamten Lebensdauer der Leiterplatte aufrechterhalten bleiben. Hierzu müssen die auf den Innenlagen aufliegenden Kupferschichten, vorzugsweise die Leiterzugstrukturen, oberflächlich
15 behandelt werden. Um dieses Problem zu lösen, wurden verschiedene Verfahren entwickelt.

Das für die Vorbehandlung der Materialien vor dem Laminierverfahren üblicherweise angewendete Verfahren besteht darin, eine Oxidschicht auf den Kupferoberflächen zu bilden. Bei diesem als Schwarz- oder Braunoxidverfahren
20 bekannten Prozeß werden sehr aggressive Reaktionsbedingungen zur Oxidbildung eingestellt. Ein Nachteil des Verfahrens besteht darin, daß die Haftfestigkeit zur Kunstharzlage vermittelnde Oxidschicht nur eine geringe Beständigkeit gegen saure, insbesondere salzsaure, Behandlungslösungen aufweist, so daß sie bei Nachfolgeprozessen zur Metallisierung der Durchgangsbohrungen in Leiterplatten angegriffen und der Haftverbund unter Bildung von Delaminationen an den angegriffenen Stellen wieder aufgehoben wird (pink ring-Phänomen: von außen sichtbarer Angriff der Schwarzoxidschicht in unmittelbarer
25 Umgebung eines Loches in Leiterplatten durch Verfärbung der ursprünglich schwarzen Oxidschicht, bei der die rosafarbene Kupferschicht der Innenlage als ringförmiger Defekt erkennbar wird; wedge void-Phänomen: in einem durch eine behandelte Bohrung in Leiterplatten angefertigten Querschliff erkennbarer Defekt in Form einer Spaltbildung zwischen einer Kupferinnenlage und dem
30

angrenzenden Leiterplattenharz durch den Angriff von sauren Behandlungslösungen auf die Schwarzxoxidschicht).

- 5 Eine Lösung des vorstehend beschriebenen Problems besteht darin, die Oxidschicht vor dem Laminierprozeß oberflächlich zu reduzieren. Das reduzierte Schwarzxoxid weist gegenüber den bei der Durchkontaktierung der Durchgangslöcher verwendeten Chemikalien eine höhere Stabilität auf als normales Schwarzxoxid. Durch den zusätzlichen Reduktionsschritt werden jedoch erhebliche Kosten verursacht. Zudem sind die für die Reduktionsbehandlung verwendbaren Chemikalien gegen Oxidation durch Luft wenig beständig, so daß die
- 10 Standzeit der Bäder und die Haltbarkeit der Ergänzungschemikalien begrenzt sind. Dieses Problem soll nach JP-A-08097559 dadurch behoben werden, daß die reduzierten Kupferoxidschichten anschließend mit einer Schutzschicht versehen werden, indem diese mit einer wäßrigen Lösung behandelt werden, in
- 15 der eine Aminothiazol- und/oder Aminobenzothiazol-Verbindung enthalten ist. Jedoch kann damit zum einen das Kostenproblem der teuren Reduktionschemikalien und deren mangelnde Oxidationsbeständigkeit und zum anderen auch die Säureinstabilität der Schicht nicht vollständig behoben werden.
- 20 Eine andere Möglichkeit zur Haftvermittlung besteht darin, die Kupferoberflächen mit einer wäßrigen oder alkoholischen Lösung einer Azolverbindung zu behandeln. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise aus WO 96/19097 A1 bekannt. Danach werden die Kupferoberflächen mit einer Lösung behandelt, in der 0,1 bis 20 Gew.-% Wasserstoffperoxid, eine anorganische Säure, beispielsweise
- 25 Schwefelsäure, ein organischer Korrosionsinhibitor, beispielsweise Benzotriazol, und ein Netzmittel enthalten sind. Durch die Ätzwirkung von Wasserstoffperoxid werden die Kupferoberflächen angeätzt, so daß mikrorauhe Oberflächen entstehen.
- 30 Auch aus US-A-4,917,758 sind Ätzlösungen bekannt, die jedoch zum Abdünnen von Kupferkaschierungen auf den Leiterplattenmaterialien dienen. In diesen Lösungen sind ebenfalls Wasserstoffperoxid, Schwefelsäure sowie eine Stickstoff enthaltende Verbindung, vorzugsweise Aminobenzoessäure, Aminotetrazol oder Phenylharnstoff, enthalten.

Der vorliegenden Erfindung liegt von daher das Problem zugrunde, die Nachteile des Standes der Technik zu vermeiden und insbesondere ein Vorbehandlungsverfahren zu finden, mit dem eine Verbindung von Kupferoberflächen zu Kunststoffoberflächen mit exzellenter Haftfestigkeit des Verbundes hergestellt werden kann. Das Verfahren soll einfach, sicher in der Handhabung und billig sein. Außerdem sollen sich in den Behandlungslösungen keine Ausfällungen bilden. Es ist ferner wichtig, daß durch Behandlung mit der Lösung auch eine Materialverbindung erhältlich ist, die bei Nachfolgeprozessen beim Herstellen von Leiterplatten, beispielsweise bei der Metallisierung von Durchgangsbohrungen in Leiterplattenmaterial, nicht zu Problemen führt (pink ring-, wedge void-Bildung). Vorzugsweise sollen die verwendeten Vorbehandlungslösungen daher für die Anwendung beim Leiterplattenherstellverfahren einsetzbar sein.

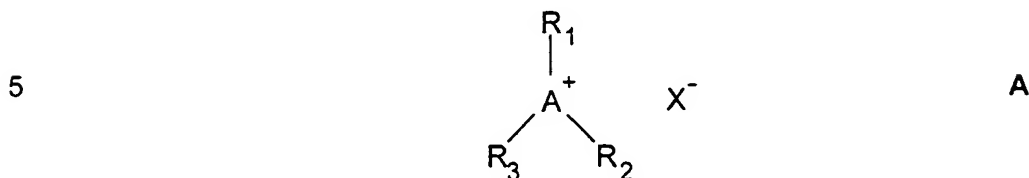
Gelöst wird dieses Problem durch das Verfahren gemäß Anspruch 1.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient zum Vorbehandeln von Kupferoberflächen zum nachfolgenden Bilden eines haftfesten Verbundes mit Kunststoffsubstraten. Hierzu werden die Kupferoberflächen aufweisenden Substrate, beispielsweise Kupferfolien oder mit Kupferfolien überzogene Harzlaminate, mit einer ersten Lösung in Kontakt gebracht, die folgende Bestandteile enthält:

- a. Wasserstoffperoxid,
- b. mindestens eine Säure und
- c. mindestens eine Stickstoff enthaltende, fünfgliedrige heterocyclische Verbindung, die kein Schwefel-, Selen- oder Telluratom im Heterocyclus aufweist.

Danach werden die die Kupferoberflächen aufweisenden Substrate mit einer zweiten Lösung in Kontakt gebracht, die mindestens eine haftvermittelnde Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Sulfinsäuren, Seleninsäuren, Tellurinsäuren, heterocyclischen Verbindungen, die mindestens ein Schwefel-, Selen- und/oder Telluratom im Heterocyclus enthalten, sowie Sulfonium-, Selenonium-

und Telluroniumsalzen enthält, wobei die Sulfonium-, Selenonium- und Telluroniumsalze Verbindungen mit der allgemeinen Formel A sind



wobei A = S, Se oder Te,

10 R_1 , R_2 und R_3 = Alkyl, substituiertes Alkyl, Alkenyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl, wobei R_1 , R_2 und R_3 gleich oder unterschiedlich sind, und X^- = Anion einer anorganischen oder organischen Säure oder Hydroxid.

15 Es sollen haftvermittelnde Verbindungen ausgewählt werden, die in der sauren, vorzugsweise schwefelsauren, Lösung eine ausreichende Löslichkeit aufweisen.

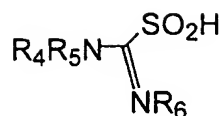
20 Das der Erfindung zugrunde liegende Problem wird insbesondere auch durch die Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens nach den Ansprüchen 18 und 19 gelöst. Danach dient das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise zum Vorbehandeln von Kupferschichten aufweisenden Leiterplatteninnenlagen zum Bilden eines haftfesten Verbundes zwischen den Leiterplatteninnenlagen und Kunstharzlagen sowie zum Vorbehandeln von Kupferschichten aufweisenden
25 Leiterplatten zum Bilden eines haftfesten Verbundes zwischen den Kupferschichten und aus Kunststoffen bestehenden Resisten.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

30

Bevorzugte Sulfinsäuren in der zweiten Lösung sind haftvermittelnde Verbindungen mit der chemischen Formel B

6



B

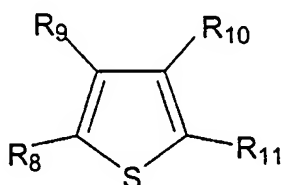
mit R₄, R₅ und R₆ = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl oder R₇-(CO)- mit R₇ = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, wobei R₄, R₅ und R₆ gleich oder unterschiedlich sind.

und aromatische Sulfinssäuren.

Vorzugsweise ist Formamidinsulfinsäure als haftvermittelnde Verbindung in der zweiten Lösung enthalten. Als aromatische Sulfinsäuren können bevorzugt Benzolsulfinsäure, Toluolsulfinsäuren, Chlorbenzolsulfinsäuren, Nitrobenzolsulfinsäuren und Carboxybenzolsulfinsäuren eingesetzt werden.

Als haftvermittelnde heterocyclische Verbindungen werden vorzugsweise Thiophene, Thiazole, Isothiazole, Thiadiazole und Thiatriazole eingesetzt.

Geeignete Thiophene sind Verbindungen mit der chemischen Formel **C**

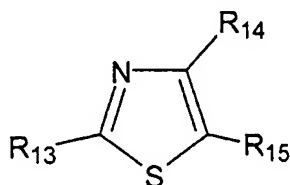


C

mit R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Halogen, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Hydroxy, Alkoxy, Carboxy, Carboxyalkyl, Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl, R_{12} -CONH- mit R_{12} = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl, wobei R_8 , R_9 , R_{10} und R_{11} gleich oder unterschiedlich und Teil von an den Thio-phenring kondensierten homo- oder heterocyclischen Ringen sein können.

Besonders bevorzugte Thiophene sind Aminothiophencarbonsäuren, deren Ester und Amide. Beispielsweise kann 3-Aminothiophen-2-carbonsäuremethylester vorteilhaft eingesetzt werden.

5 Geeignete Thiazole sind Verbindungen mit der chemischen Formel D:



D

10 mit R_{13} , R_{14} , R_{15} = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Halogen, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Hydroxy, Alkoxy, Carboxy, Carboxyalkyl, Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, R_{16} -CONH- mit
 15 R_{16} = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl, wobei R_{13} , R_{14} und R_{15} gleich oder unterschiedlich und Teil eines an den Thiazolring kondensierten homo- oder heterocyclischen Ringes sein können.

20 Besonders geeignete Thiazole sind Aminothiazol sowie substituierte Aminothiazole. Ferner sind bevorzugte Thiadiazole haftvermittelnde Verbindungen aus der Gruppe, bestehend aus Aminothiadiazolonen und substituierten Aminothiadiazolonen.

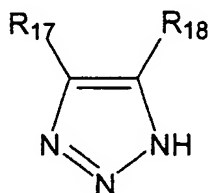
25 Ferner werden als Sulfoniumsalze vorzugsweise Trimethylsulfonium-, Triphenylsulfonium-, Methioninalkylsulfonium- und Methioninbenzylsulfoniumsalze als haftvermittelnde Verbindungen, die in der zweiten Lösung enthalten sind, eingesetzt.

30 Zusätzlich zu den vorgenannten Verbindungen sind in der zweiten Lösung weitere Bestandteile enthalten. Vorzugsweise enthält die zweite Lösung ebenso wie die erste Lösung auch eine Säure, vorzugsweise eine anorganische Säure und besonders bevorzugt Schwefelsäure. Außerdem können in der zweiten

Lösung Kupferionen enthalten sein, die beispielsweise auch durch Auflösung von Kupfer an den behandelten Kupferoberflächen entstehen.

In der ersten Lösung sind neben Wasserstoffperoxid und einer Säure zusätzlich Stickstoff enthaltende, fünfgliedrige heterocyclische Verbindungen enthalten, die kein Schwefel-, Selen- oder Telluratom im Heterocyclus enthalten. Es können monocyclische und polycyclische kondensierte Ringsysteme als heterocyclische Verbindungen eingesetzt werden. Beispielsweise können die Verbindungen anellierte Benzol-, Naphthalin- oder Pyrimidinringe enthalten. Für die Auswahl dieser Verbindungen ist zu beachten, daß diese in der sauren Lösung eine ausreichende Löslichkeit aufweisen sollen. Vorzugsweise sind Triazole, Tetrazole, Imidazole, Pyrazole und Purine bzw. deren Derivate in der Lösung enthalten.

Die erste Lösung enthält insbesondere Triazole mit der chemischen Formel E1 als heterocyclische Verbindungen



E1

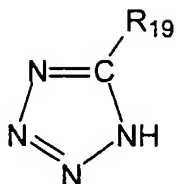
mit R₁₇, R₁₈ = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Amino, Phenyl, substituiertes Phenyl, Carboxyalkyl, wobei R₁₇ und R₁₈ gleich oder unterschiedlich und Teil eines an den Triazolring kondensierten homo- oder heterocyclischen Ringes sein können.

Besonders bevorzugte heterocyclische Verbindungen in der ersten Lösung sind Benzotriazol, Methylbenzotriazol, Ethylbenzotriazol und Dimethylbenzotriazol.

Außerdem kann die erste Lösung Tetrazole mit der chemischen Formel E2 als haftvermittelnde Verbindungen enthalten

9

E2



5

mit R₁₉ = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Halogenalkyl, Amino, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, Carboxy, Carboxyalkyl, Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl oder R₂₀-CONH mit R₂₀ = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl.

10

Als bevorzugte Tetrazolverbindung werden 5-Aminotetrazol und 5-Phenyltetrazol eingesetzt. Als bevorzugte Imidazolverbindung wird Benzimidazol verwendet. 5-Aminotetrazol, 5-Phenyltetrazol, Benzotriazol, Methylbenzotriazol und Ethylbenzotriazol sind insbesondere wegen deren guter Löslichkeit in der ersten Vorbehandlungslösung und wegen der leichten Verfügbarkeit bevorzugte Verbindungen.

15

Bevorzugte Kombinationen sind Benzotriazol, Methylbenzotriazol, Ethylbenzotriazol, 5-Aminotetrazol und 5-Phenyltetrazol als Stickstoff enthaltende, fünfgliedrige heterocyclische Verbindungen in der ersten Lösung mit Aminothiophencarbonsäuren, deren Estern und Amiden, Aminothiazol und substituierten Aminothiazolen als heterocyclische Verbindungen in der zweiten Lösung.

20

Außerdem enthält die erste Lösung im allgemeinen Kupferionen, die sich durch Anätzen der Kupferoberflächen bilden und in der Lösung anreichern.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren stellt eine außerordentlich einfache Vorbehandlung von Kupferoberflächen für die nachfolgende haftfeste Verbindung mit Kunststoffen sicher. Im wesentlichen sind lediglich zwei Verfahrensschritte erforderlich, nämlich die Behandlung der Kupferoberflächen mit den beiden erfindungsgemäßen Lösungen zur nachfolgenden Bildung eines Verbundes mit organischen Substraten. Die Haftfestigkeit sinkt auch nach langer Zeit nicht ab.

30

Sind in der ersten Lösung die Stickstoff enthaltenden, heterocyclischen Verbindungen nicht enthalten oder in der zweiten Lösung die haftvermittelnden Verbindungen nicht enthalten, kann keine annähernd so hohe Haftfestigkeit des Verbundes erreicht werden. Außerdem ist die Langzeitstabilität des Verbundes nach Vorbehandlung mit Lösungen, die die erfindungsgemäßen haftvermittelnden Verbindungen nicht enthalten, wesentlich schlechter als nach Verwendung von Lösungen, die die haftvermittelnden Verbindungen enthalten.

Darüber hinaus werden die im Zusammenhang mit der Metallisierung von Durchgangslöchern in Leiterplatten entstehenden Probleme, nämlich die Bildung von pink ring und wedge voids, durch den Einsatz dieser zusätzlichen Verbindungen in den Vorbehandlungslösungen vermieden, da die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten haftvermittelnden Schichten eine ausgezeichnete Säurebeständigkeit aufweisen, während Black Oxide-(Schwarzoxid-) und reduzierte Black Oxide-Schichten gegen salzsaure Lösungen eine gewisse Empfindlichkeit aufweisen. Es hat sich sogar gezeigt, daß sich die Haftfestigkeit eines Verbundes mit organischen Substraten in bestimmten Fällen noch weiter verbessern läßt, wenn die Kupferoberflächen nach dem Behandeln mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und vor dem Herstellen des Verbundes mit verdünnter Säure behandelt werden. Vorzugsweise kann hierfür Salzsäure eingesetzt werden. Außerdem ist das Verfahren weitgehend beständig gegen Ausfällungen.

Die vorteilhafte Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens war überraschend, da auch eine alleinige Verwendung der haftvermittelnden Verbindungen in einer der Vorbehandlungslösungen ohne Anwendung der Stickstoff enthaltenden, fünfgliedrigen heterocyclischen Verbindungen in der anderen Lösung nicht die erwünschte hohe Langzeit-Haftfestigkeit ergibt. Durch Anwendung sowohl der Stickstoff enthaltenden, fünfgliedrigen heterocyclischen Verbindungen als auch der haftvermittelnden Verbindungen verfärben sich die Kupferoberflächen und führen zu den gewünschten Eigenschaften.

Zur sicheren Vorbehandlung werden die Kupferoberflächen in der Regel zuerst gereinigt. Hierzu können alle herkömmlichen Reinigungslösungen verwendet

werden. Üblicherweise werden Netzmittel und gegebenenfalls Komplexbildner, beispielsweise Triethanolamin, enthaltende wäßrige Lösungen eingesetzt.

5 Nach dem Spülen der gereinigten Kupferoberflächen können diese mit einer sogenannten Vortauchlösung in Kontakt gebracht werden, die eine der fünf-
gliedrigen heterocyclischen Verbindungen (Komponente c.) in Wasser gelöst
enthält, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,1 bis 10 g/l, besonders be-
vorzugt von 0,5 bis 2 g/l. Durch diese Behandlung wird die haftvermittelnde
Schicht im nachfolgenden Behandlungsschritt in zuverlässigerer Weise gebildet.
10 Insbesondere werden eventuelle Verzögerungen der Schichtbildung vermieden;
die Schichtbildung startet in diesem Falle unmittelbar mit dem In-Kontakt-Brin-
gen der Oberflächen mit der erfindungsgemäßen Lösung.

Anschließend werden die Oberflächen ohne weitere Spülung in der ersten erfin-
15 dungsgemäßen Lösung, enthaltend die Komponenten a., b. und c., behandelt.
Danach können die Substrate gespült werden, um anhaftende Flüssigkeit von
der Substratoberfläche zu entfernen. Anschließend folgt die Behandlung in der
zweiten erfindungsgemäßen Lösung. Die Kupferoberflächen können jedoch
auch unmittelbar nach der Behandlung mit der ersten Lösung ohne weiteren
20 Spülschritt direkt mit der zweiten Lösung in Kontakt gebracht werden.

Bei dieser Behandlung verfärben sich die Kupferoberflächen unter Bildung einer
haftvermittelnden Schicht von rosafarben in einen Branton, je nach Art der
eingesetzten Kombination von Stickstoff enthaltenden, fünfgliedrigen heterocy-
25 clischen in der ersten Lösung und haftvermittelnden Verbindungen in der zwei-
ten Lösung.

Durch die Mikroätzwirkung des Wasserstoffperoxids in Verbindung mit der Säure
werden mikrorauhe Kupferoberflächen erhalten, die wegen der Oberflächen-
30 vergrößerung eine Erhöhung der Haftfestigkeit des nachfolgend gebildeten Ver-
bundes zwischen den Kupferoberflächen und dem Kunststoffsubstrat ermög-
licht. Die sich beim Behandeln ändernde Farbe der Oberflächen wird durch eine
dünne Kupferoxidschicht hervorgerufen. Es wird außerdem vermutet, daß die
Haftfestigkeit des nachfolgend gebildeten Verbundes zusätzlich durch die Bil-

5 dung einer kupferorganischen Verbindung verbessert wird, die sich wahrscheinlich aus Kupfer bzw. Kupferoxid, der Stickstoff enthaltenden Verbindung und der haftvermittelnden Verbindung auf der Kupferoberfläche bildet. Als Säure ist in der erfindungsgemäßen Lösung vorzugsweise anorganische Säure, besonders bevorzugt Schwefelsäure, enthalten. Grundsätzlich sind aber auch andere Säuren einsetzbar.

10 Als Säure ist in der ersten Lösung vorzugsweise anorganische Säure, besonders bevorzugt Schwefelsäure, enthalten. Grundsätzlich sind aber auch andere Säuren einsetzbar.

15 Zur Stabilisierung von Wasserstoffperoxid gegen einen Zerfall kann die erste Lösung zusätzliche weitere Verbindungen, beispielsweise p-Phenolsulfonsäure, enthalten.

20 Als Lösungsmittel können beide Lösungen Wasser und zusätzlich organische Lösungsmittel, wie Alkohole, enthalten, beispielsweise um die Löslichkeit der darin enthaltenen Bestandteile, insbesondere der Stickstoff enthaltenden, fünfgliedrigen heterocyclischen Verbindungen bzw. der haftvermittelnden Verbindungen, zu erhöhen.

25 Zusätzlich können auch weitere anorganische und organische Verbindungen in den Lösungen enthalten sein, beispielsweise Netzmittel. Kupfersulfat kann auch in der zweiten Lösung enthalten sein.

30 Die Behandlung mit beiden Lösungen wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 20 bis 60°C durchgeführt. Die Behandlungszeit beträgt bevorzugt 10 bis 600 Sekunden. Je höher die Temperatur eingestellt wird, desto schneller wirkt die Lösung. Daher können gegebenenfalls auch wesentlich kürzere Behandlungszeiten gewählt werden. Unter praktischen Gesichtspunkten wird jedoch vorzugsweise eine mittlere Temperatur gewählt, beispielsweise von 35 bis 45°C, um die Reaktion besser kontrollieren zu können. Mittlere Behandlungszeiten sind 20 bis 90 Sekunden. Außerdem kann sich wegen möglicher Inkompatibilitäten bestimmter Bestandteile der Lösung bei erhöhter Temperatur, bei-

spielsweise wegen bei erhöhter Temperatur schlecht löslicher Netzmittel, das Erfordernis ergeben, eine obere Temperaturgrenze einzuhalten.

Die in den Lösungen bevorzugt eingestellten Konzentrationsbereiche sind:

5

Erste Lösung:

	Schwefelsäure, konz.	10 bis 250 g/l
	Wasserstoffperoxid, 30 Gew.-%	1 bis 100 g/l
	fünfgliedrige Stickstoff enthaltende	
10	heterocyclische Verbindung	0,5 bis 50 g/l

Zweite Lösung:

	Schwefelsäure, konz.	10 bis 250 g/l
	haftvermittelnde Verbindungen:	
15	Sulfin-, Selenin- und/oder Tellurinsäure	0,05 bis 10 g/l
	haftvermittelnde heterocyclische Verbindung	0,05 bis 20 g/l
	Sulfonium-, Selenonium-	
	und/oder Telluroniumsalz	0,01 bis 10 g/l

20 Die optimalen Konzentrationen der vorgenannten Badbestandteile hängen von der Art der eingesetzten Stickstoff enthaltenden, heterocyclischen Verbindungen und der haftvermittelnden Verbindungen ab.

25 Nach der Behandlung mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die Kupferoberflächen wieder gespült, vorzugsweise mit warmem, deionisiertem Wasser. Anschließend werden sie getrocknet, beispielsweise mit heißer Luft.

30 Optional können die Kupferoberflächen nach dem Spülen auch mit verdünnter Säure behandelt werden; vorzugsweise mit 10 Gew.-% Salzsäure oder 10 Gew.-% Schwefelsäure. Behandlungszeiten von 5 Sekunden bis 300 Sekunden sind dabei zweckmäßig. Nach der Säurebehandlung werden die Kupferoberflächen erneut gespült, vorzugsweise mit deionisiertem Wasser.

Zur Erhöhung der Haltbarkeit der erfindungsgemäßen Lösungen ist es günstig, die gebrauchsfertigen Behandlungslösungen kurz vor der Durchführung des Verfahrens anzusetzen. Beispielsweise kann zum Ansatz der ersten Lösung Wasserstoffperoxid mit einer schwefelsauren Lösung der Stickstoff enthal-

5 den, heterocyclischen Verbindung gemischt werden oder kurz vor dem Gebrauch eine bereits angesetzte Lösung ergänzt werden, um die gewünschten Konzentrationen der Einzelbestandteile einzustellen.

Die Behandlung der die Kupferoberflächen aufweisenden Werkstücke kann in

10 üblichen Tauchanlagen durchgeführt werden. Bei der Behandlung von Leiterplatten hat es sich als besonders günstig herausgestellt, sogenannte Durchlaufanlagen einzusetzen, bei denen die Platten in einer horizontalen Transportbahn durch die Anlage geführt und dabei mit den Behandlungslösungen in Kontakt gebracht werden, indem die Platten durch ein Flüssigkeitsbett geführt werden,

15 das durch am Anfang und am Ende der Behandlungsstrecke angeordnete Abquetschwalzen aufgestaut ist, und/oder indem die Platten über geeignete Düsen, beispielsweise Sprüh- oder Schwalldüsen, mit der Behandlungsflüssigkeit in Kontakt gebracht werden. Die Leiterplatten können hierzu horizontal oder vertikal oder in jeder beliebigen anderen Ausrichtung gehalten werden.

20

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1:

25

Es wurden eine erste und eine zweite wäßrige Lösung durch Vermischen folgender Bestandteile hergestellt:

Erste Lösung:

30	Schwefelsäure, 96 Gew.-%	50 ml
	Wasserstoffperoxid, 30 Gew.-% in Wasser	40 ml
	Benzotriazol	10 g
	Kupfer-(II)-sulfat-Pentahydrat	62 g
	Auffüllen mit deionisiertem Wasser auf 1 l	

Zweite Lösung:

	Schwefelsäure, 96 Gew.-%	50 ml
	2-Aminothiazol	8,0 g
	Kupfer-(II)-sulfat-Pentahydrat	62 g
5	Auffüllen mit deionisiertem Wasser auf 1 l	

- Beide Lösungen wurden auf 40°C erwärmt. Eine Kupferfolie (Leiterplattenqualität, etwa 25 µm Dicke) wurde zunächst 60 sec lang in die erste Lösung und dann ohne Zwischenspülung 60 sec lang in die zweite Lösung eingetaucht.
- 10 Danach wurde die Folie mit warmem deionisiertem Wasser (50°C) gespült und mit warmer Luft getrocknet.

Die Kupferfolie wies nach der Behandlung einen hellbraunen Farbton auf.

- 15 Die Kupferfolie wurde danach auf ein prepreg (mit Glasfasernetz verstärkte Epoxidharzfolie (FR4-Harz), Type 2125 MT, Dicke 0,1 µm von Firma Dielektra, DE) laminiert, indem die Kupfer- und die Prepregfolie bei einer Temperatur von 175°C bei einem Druck von $2,5 \cdot 10^6$ Pa (Δ 25 Bar) zusammen verpresst wurden.
- 20 Die Schälfestigkeit der Kupferfolie auf der Prepregfolie wurde gemessen. Es wurden Schälfestigkeiten von 10,7 bis 11,0 N/cm ermittelt.

Beispiel 2:

- 25 Es wurden wiederum eine erste und eine zweite wäßrige Lösung durch Vermischen folgender Bestandteile hergestellt:

Erste Lösung:

	Schwefelsäure, 96 Gew.-%	50 ml
30	Wasserstoffperoxid, 30 Gew.-% in Wasser	40 ml
	Benzotriazol	10 g
	Kupfer-(II)-sulfat-Pentahydrat	62 g
	Auffüllen mit deionisiertem Wasser auf 1 l	

Zweite Lösung:

	Schwefelsäure, 96 Gew.-%	50 ml
	2-Aminothiazol	8,0 g
	Benzotriazol	10 g
5	Kupfer-(II)-sulfat-Pentahydrat	12 g
	Auffüllen mit deionisiertem Wasser auf 1 l	

10 Beide Lösungen wurden auf 40°C erwärmt. Eine Kupferfolie (Leiterplattenqualität, etwa 25 µm Dicke) wurde zunächst 60 sec lang in die erste Lösung eingetaucht, dann mit deionisiertem Wasser gespült und anschließend 60 sec lang in die zweite Lösung eingetaucht. Danach wurde die Folie mit warmem deionisiertem Wasser (50°C) gespült und mit warmer Luft getrocknet.

15 Die Kupferfolie wies nach der Behandlung einen hellbraunen Farbton auf.

Danach wurde die Folie mit einem prepreg verpresst (Bedingungen wie bei Beispiel 1) und die Schälfestigkeit des Verbundes gemessen. Es wurden Haftfestigkeitswerte von 9,8 bis 10,1 N/cm ermittelt.

20 Alle offenbaren Merkmale sowie Kombinationen der offenbaren Merkmale sind Gegenstand dieser Erfindung, soweit diese nicht ausdrücklich als bekannt bezeichnet werden.

Patentansprüche:

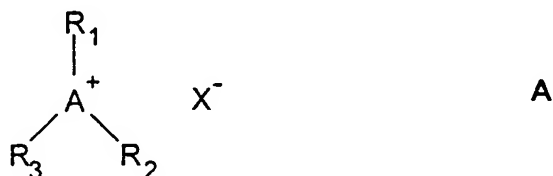
1. Verfahren zum Vorbehandeln von Kupferoberflächen zum nachfolgenden Bil-
den eines haftfesten Verbundes zwischen den Kupferoberflächen und Kunst-
5 stoffsubstraten durch In-Kontakt-Bringen der Kupferoberflächen mit einer ersten
Lösung, enthaltend

- a. Wasserstoffperoxid,
- b. mindestens eine Säure und
- c. mindestens eine Stickstoff enthaltende, fünfgliedrige heterocycli-
10 sche Verbindung, die kein Schwefel-, Selen- oder Telluratom im
Heterocyclus aufweist,

dadurch gekennzeichnet, daß

die Kupferoberflächen danach mit einer zweiten Lösung, enthaltend

- d. mindestens eine haftvermittelnde Verbindung aus der Gruppe,
15 bestehend aus Sulfinsäuren, Seleninsäuren, Tellurinsäuren, hete-
rocyclischen Verbindungen, die mindestens ein Schwefel-, Selen-
und/oder Telluratom im Heterocyclus enthalten, sowie Sulfonium-,
Selenonium- und Telluroniumsalzen, in Kontakt gebracht werden,
wobei die Sulfonium-, Selenonium- und Telluroniumsalze Verbin-
20 dungen mit der allgemeinen Formel A sind



25

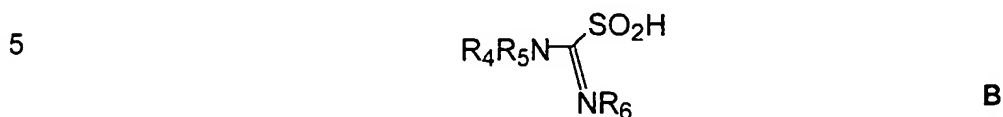
wobei A = S, Se oder Te,

R₁, R₂ und R₃ = Alkyl, substituiertes Alkyl, Alkenyl, Phenyl, sub-
stituiertes Phenyl, Benzyl, Cycloalkyl, substituiertes Cycloalkyl,
wobei R₁, R₂ und R₃ gleich oder unterschiedlich sind, und

30

X⁻ = Anion einer anorganischen oder organischen Säure oder
Hydroxid.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Sulfinsäuren aus der Gruppe, bestehend aus aromatischen Sulfinsäuren und Verbindungen mit der chemischen Formel **B**



mit R_4 , R_5 und R_6 = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, R_7 -(CO)- mit R_7 = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl, wobei R_4 , R_5 und R_6 gleich oder unterschiedlich sind,
 10 als haftvermittelnde Verbindungen ausgewählt werden.

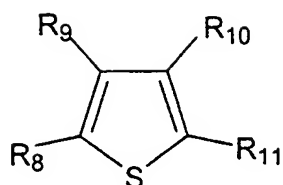
15 3. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß Formamidinsulfinsäure als haftvermittelnde Verbindung ausgewählt wird.

20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß aromatische Sulfinsäuren aus der Gruppe, bestehend aus Benzolsulfinsäure, Toluolsulfinsäuren, Chlorbenzolsulfinsäuren, Nitrobenzolsulfinsäuren und Carboxybenzolsulfinsäuren, als haftvermittelnde Verbindungen ausgewählt werden.

25 5. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine heterocyclische Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Thiophenen, Thiazolen, Isothiazolen, Thiadiazolen und Thiatriazolen, als haftvermittelnde Verbindung ausgewählt wird.

30 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Thiophen aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen mit der chemischen Formel **C**

19



C

5

mit R_8, R_9, R_{10}, R_{11} = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Halogen, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Hydroxy, Alkoxy, Carboxy, Carboxyalkyl, Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, R_{12} -CONH- mit R_{12} = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl, wobei R_8, R_9, R_{10} und R_{11} gleich oder unterschiedlich und Teil von an den Thiophenring kondensierten homo- oder heterocyclischen Ringen sein können,

10

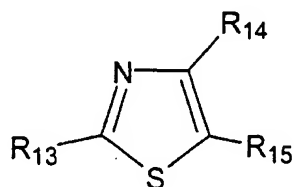
15 als haftvermittelnde Verbindung ausgewählt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Thiophen aus der Gruppe, bestehend aus Aminothiophencarbonsäuren, deren Estern und deren Amiden, als haftvermittelnde Verbindung ausgewählt wird.

20

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Thiazol aus der Gruppe, bestehend aus Verbindungen mit der chemischen Formel D

25



D

30

mit R_{13}, R_{14}, R_{15} = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl, substituiertes Phenyl, Halogen, Amino, Alkylamino, Dialkylamino, Hydroxy, Alkoxy, Carboxy, Carboxyalkyl, Alkoxy-carbonyl, Aminocarbonyl, R_{16} -CONH- mit

5 R_{16} = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl
oder substituiertes Phenyl, wobei R_{13} , R_{14} und R_{15}
gleich oder unterschiedlich und Teil eines an den
Thiazolring kondensierten homo- oder heterocycli-
schen Ringes sein können,
als haftvermittelnde Verbindung ausgewählt wird.

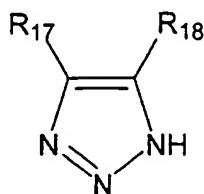
10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß
mindestens ein Thiazol aus der Gruppe, bestehend aus Amino-thiazol und sub-
stituierten Amino-thiazolen, als haftvermittelnde Verbindung ausgewählt wird.

15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß
mindestens ein Thiadiazol aus der Gruppe, bestehend aus Amino-thiadiazol und
substituierten Amino-thiadiazolen, als haftvermittelnde Verbindung ausgewählt
wird.

20 11. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeich-
net, daß mindestens ein Sulfoniumsalz aus der Gruppe, bestehend aus Trime-
thylsulfoniumsalzen, Triphenylsulfoniumsalzen, Methioninalkylsulfoniumsalzen
und Methioninbenzylsulfoniumsalzen, als haftvermittelnde Verbindung ausge-
wählt wird.

25 12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeich-
net, daß mindestens eine Verbindung aus der Gruppe, bestehend aus Triazo-
len, Tetrazolen, Imidazolen, Pyrazolen und Purinen, als Stickstoff enthaltende,
fünfgliedrige heterocyclische Verbindung ausgewählt wird.

30 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein
Triazol mit der chemischen Formel E1



E1

mit R_{17} , R_{18} = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Amino, Phenyl, substituiertes Phenyl, Carboxyalkyl, wobei R_{17} und R_{18} gleich oder unterschiedlich und Teil eines an den Triazolring kondensierten homo- oder heterocyclischen Ringes sein können,

5

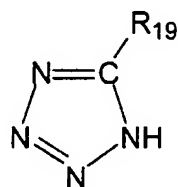
als Stickstoff enthaltende, fünfgliedrige heterocyclische Verbindung ausgewählt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 und 13, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Triazol aus der Gruppe, bestehend aus Benzotriazol, Methylbenzotriazol, Ethylbenzotriazol und Dimethylbenzotriazol, als Stickstoff enthaltende, fünfgliedrige heterocyclische Verbindung ausgewählt wird.

10

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Tetrazol mit der chemischen Formel **E2**

15

**E2**

20

mit R_{19} = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Halogenalkyl, Amino, Phenyl, substituiertes Phenyl, Benzyl, Carboxy, Carboxyalkyl, Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl oder R_{20} -CONH mit R_{20} = Wasserstoff, Alkyl, substituiertes Alkyl, Phenyl oder substituiertes Phenyl

25

als Stickstoff enthaltende, fünfgliedrige heterocyclische Verbindung ausgewählt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Tetrazol aus der Gruppe, bestehend aus 5-Aminotetrazol und 5-Phenyltetrazol, als Stickstoff enthaltende, fünfgliedrige heterocyclische Verbindung ausgewählt wird.

30

17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß für Komponente b. in der ersten Lösung Schwefelsäure als Säure ausgewählt wird.
- 5 18. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zum Vorbehandeln von Kupferschichten aufweisenden Leiterplatteninnenlagen zum Bilden eines haftfesten Verbundes zwischen den Leiterplatteninnenlagen und Kunstharzlagen.
- 10 19. Anwendung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 17 zum Vorbehandeln von Kupferschichten aufweisenden Leiterplatten zum Bilden eines haftfesten Verbundes zwischen den Kupferschichten und aus Kunststoffen bestehenden Resisten.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 99/00244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 H05K3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H05K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 19097 A (ALPHA FRY) 20 June 1996 cited in the application see page 5, line 31 - page 8, line 30 ---	1,12-15, 17-19
A	US 3 645 772 A (JONES) 29 February 1972 cited in the application see claims ---	1,5,8,9, 19
A	EP 0 670 379 A (MEC CO.) 6 September 1995 see page 2, line 29 - line 47 see page 3, line 45 - line 47 ---	1,17-19
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 96, no. 8, 30 August 1996 & JP 08 097559 A (OKUNO CHEM IND CO), 12 April 1996 cited in the application see abstract -----	1,5,8,9, 18

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

2 June 1999

Date of mailing of the international search report

10/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mes, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 99/00244

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9619097 A	20-06-1996	AU 4183596 A	03-07-1996
		CN 1175344 A	04-03-1998
		DE 797909 T	05-03-1998
		EP 0797909 A	01-10-1997
		FI 972472 A	11-08-1997
		JP 2740768 B	15-04-1998
		JP 8335763 A	17-12-1996
		US 5800859 A	01-09-1998
US 3645772 A	29-02-1972	NONE	
EP 670379 A	06-09-1995	JP 2781954 B	30-07-1998
		JP 7292483 A	07-11-1995
		CN 1117090 A	21-02-1995
		US 5532094 A	02-07-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: Nationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/00244

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 H05K3/38

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H05K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 96 19097 A (ALPHA FRY) 20. Juni 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 5, Zeile 31 - Seite 8, Zeile 30	1,12-15, 17-19
A	US 3 645 772 A (JONES) 29. Februar 1972 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche	1,5,8,9, 19
A	EP 0 670 379 A (MEC CO.) 6. September 1995 siehe Seite 2, Zeile 29 - Zeile 47 siehe Seite 3, Zeile 45 - Zeile 47	1,17-19
	--- -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. Juni 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

10/06/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Befullmächtigter Bediensteter

Mes, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In tionales Aktenzeichen

PCT/DE 99/00244

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 96, no. 8, 30. August 1996 & JP 08 097559 A (OKUNO CHEM IND CO), 12. April 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung -----</p>	<p>1,5,8,9, 18</p>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 99/00244

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9619097 A	20-06-1996	AU 4183596 A	03-07-1996
		CN 1175344 A	04-03-1998
		DE 797909 T	05-03-1998
		EP 0797909 A	01-10-1997
		FI 972472 A	11-08-1997
		JP 2740768 B	15-04-1998
		JP 8335763 A	17-12-1996
		US 5800859 A	01-09-1998
US 3645772 A	29-02-1972	KEINE	
EP 670379 A	06-09-1995	JP 2781954 B	30-07-1998
		JP 7292483 A	07-11-1995
		CN 1117090 A	21-02-1995
		US 5532094 A	02-07-1996